

4/7/5 (Item 5 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007305836

WPI Acc No: 1987-302843/ 198743

Sex pheromone cis-11-tetradecenyl acetate prodn. - from easily available
1-halo-5-octene and 1,6-hexane-diol

Patent Assignee: NITTO ELECTRIC IND CO (NITL)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 62212347	A	19870918	JP 8655549	A	19860312	198743 B
-------------	---	----------	------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 8655549 A 19860312

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 62212347	A		4		
-------------	---	--	---	--	--

Abstract (Basic): JP 62212347 A

Cis-11-tetradecenyl acetate is prepd. by first reacting Grignard reagent obtd. from cis-1-halo-5-octene and metal Mg with 1,6-dihalo-hexane to give cis-1-halo-11-tetradecene and then reacting this cpd. with alkali metal salt of acetic acid. -

USE/ADVANTAGE - Cis-11-tetradecenyl acetate of formula (I), one of main components of sex pheromone of Homono magnanima Diakonoff (noxious insect infesting farm prods. and garden plants), can be easily prepd. inexpensively in high yield and high purity from easily available raw materials.

0/0

Derwent Class: C03

International Patent Class (Additional): C07C-067/10; C07C-069/14

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-212347

⑤Int. Cl. 4

識別記号

厅内整理番号

④③公開 昭和62年(1987)9月18日

C 07 C 69/145
67/10

6640-4H
6640-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑤4発明の名称 シス-11-テトラデセニルアセテートの製造方法

②特 願 昭61-55549

②出 願 昭61(1986)3月12日

⑫	明者	千田	修治	茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電気工業株式会社内
⑫	明者	小俣	哲夫	茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電気工業株式会社内
⑫	明者	山本	道治	茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電気工業株式会社内
⑫	明者	津田	容子	茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電気工業株式会社内
⑪	出願人	日東電気工業株式会社			茨木市下穂積1丁目1番2号
⑭	代理人	弁理士 牧野 逸郎			

明 細 費

1. 発明の名称

シス-11-テトラデセニルアセテートの製造方

2. 特許請求の範囲

(1) シス-1-ハロ-5-オクテンに金属マグネシウムを反応させて得られるグリニア試薬と1,6-ジハロヘキサンとを反応させてシス-1-ハロ-11-テトラデセンを得、次いで、これを酢酸のアルカリ金属塩と反応させることを特徴とするシス-11-テトラデセニルアセテートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、チャハマキ性フェロモンの主要な成分であるシス-11-テトラデセンルアセテートを低廉に且つ容易に製造する方法に関する。

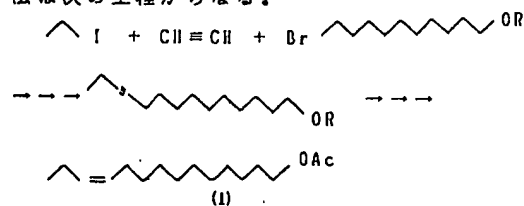
（従来の技術）

近年、害虫の防除方法として、性フェロモンを応用する方法が広く研究されており、茶をはじめ

とする農作物、各種園芸植物等につく害虫である
チヤハマキの防除方法としても、交信攪乱法やマ
ストラツピング法が広く研究されている。

チヤハマキ性フエロモンは、シス-11-テトラデセニルアセテート、シス-9-テトラデセニルアセテート、シス-11-テトラデセニルアセテート等からなり、これらのうち、シス-11-テトラデセニルアセテートについては、既に幾つかの製造方法が提案されている。例えば、ロツシらは、金属アセチリドを用いて、所要の炭素数のアセチレン誘導体を製造し、これを部分還元した後、アセチル化することによつて、11-テトラデセニルアセテート(1)を得ている(R. Rossi et al., *Gazz. Chim. Ital.*, 110, 237, 1980)。単純化して示せば、上記の方

法は次の工程からなる。



(但し、Rはテトラヒドロピラニル基のような水酸基の保護基を示す。)

しかし、上記の方法によれば、液体アンモニアを用いて、 -40°C 乃至 -20°C 程度の低温にて反応を行なう必要があるうえに、大量に製造する場合には、耐圧性を有する製造装置を必要とし、更に、上記の反応は、水の不存在下に行なう必要があるため、用いる原料の脱水や反応装置の乾燥等、操作が非常に煩瑣である。更に、原料として、高価なデカンジオールを用いると共に、工程に保護基の導入及び脱離を含むために、製造費用が高くなるを得ない。

また、ポポビッチらは、



のように、ウィットイヒ反応を利用する方法を提案しているが(N. Popovici et al., Rev. Roum. Chim., 28, 995 (1983))、この方法によれば、炭素数11の骨格を有する上記中間原料を製造するのに高い費用を要すると共に、得られる11-テトラデセニルアセテートにトランス体の混入する

本発明によるシス-11-テトラデセニルアセテートの製造方法は、シス-1-ハロ-5-オクテンに金属マグネシウムを反応させて得られるグリニア試薬と1,6-ジハロヘキサンとを反応させてシス-1-ハロ-11-テトラデセンを得、次いで、これを酢酸のアルカリ金属塩と反応させることを特徴とする。

上記シス-1-ハロ-5-オクテンとしては、例えば、シス-1-クロロ-5-オクテンやシス-1-ブロモ-5-オクテン等を好ましく用いることができ、これらは、例えば、次のようにして得ることができる。

例えば、1つの方法として、5-ヘキシ-1-オールをハロゲン化アルキル、例えば、臭化エチルとカップリングさせ、5-オクチノール(2)とする。この5-オクチノール(2)をリンドラー触媒の存在下に半還元した後、常法にてハロゲン化すれば、シス-1-ハロ-5-オクテン(3)を得ることができる。5-オクチノール(2)は、ブチンをグリニア反応によつて、4炭素を増加させることに

のを避けることができない。

更に、特開昭58-177924号公報や特開昭56-145233号公報には、



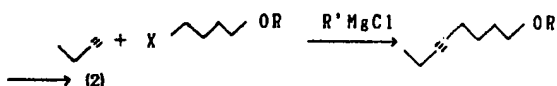
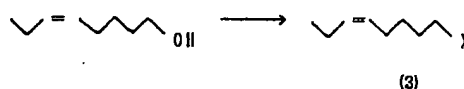
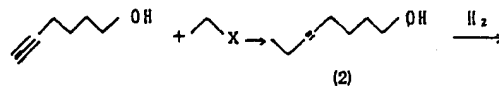
て示されるように、膏葉アルコールを出発原料とする方法が提案されている。しかし、この方法によれば、副生物の分離が困難であると共に、主原料の1,8-オクタンジオールの価格が高いため、経済性に劣る。

(発明の目的)

本発明者らは、シス-11-テトラデセニルアセテートの製造における上記した問題を解決するために鋭意研究した結果、原材料として容易に入手し得る1-ハロ-5-オクテンと1,6-ヘキサジオールとを用いることによつて、容易な反応操作にて、高収率にて高純度のシス-11-テトラデセニルアセテートを短い工程にて高収率にて製造することができることを見出して、本発明に至つたものである。

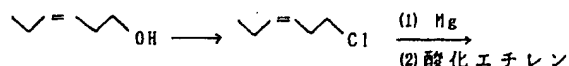
(発明の構成)

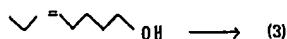
よつても得ることができる。



(但し、Xは塩素又は臭素、Rは保護基を示す。)

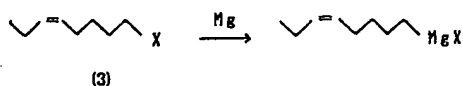
また、別の方法として、容易に入手し得るシス-3-ヘキセン-1-オールを塩化チオニルにて塩素化し、これをグリニア試薬とした後、酸化エチレンと反応させ、シス-5-オクテン-1-オールとし、これを常法にてハロゲン化することによつても、シス-1-ハロ-5-オクテンを得ることができる。





他方の原料である1,6-ジハロヘキサンは、容易に入手し得る1,6-ヘキサンジオールをハロゲン化水素酸水と還流温度で反応させることによつて得ることができ、また、適宜のハロゲン化剤にてハロゲン化することによつて得ることができる。例えば、1,6-ジブロモヘキサンは、1,6-ヘキサンジオールを臭化水素酸水と還流温度で反応させることによつて、又は1,6-ヘキサンジオールに赤リンと臭素からなる臭素化剤や、三臭化リンを反応させることによつて得ることができる。

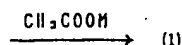
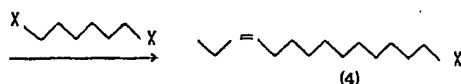
本発明によるシス11-テトラデセニルアセテートの製造方法は、上記シス-1-ハロ-5-オクテンと1,6-ジハロヘキサンとを原料として用いて、次のスキームにて表わすことができる。



の範囲である。尚、この反応においては、クロス・カップリング反応を促進するために、銅触媒を用いることが好ましい。かかる銅触媒としては、例えば、 CuCl 、 CuBr 、 CuI 、 LiCuCl_2 、 Li_2CuCl_4 等が好適である。これら銅触媒の使用量は、通常、グリニア試薬1モルに対して0.001～0.1モルの範囲でよい。

上記のような反応の後、得られた反応液を濾過若しくは水洗して、副生物を除去し、更に、溶剤テトラヒドロフランを留去回収した後、蒸留することによつて、シス-1-ブロモ-11-テトラデセン(4)を高収率にて得ることができる。

次いで、このシス-1-ブロモ-11-テトラデセン(4)に対して等モル以上の酢酸のアルカリ金属塩、例えば、酢酸ナトリウムや酢酸カリウムを加え、溶剤中にて攪拌しながら還流温度で反応させることによつて、目的とするシス-11-テトラデセニルアセテート(1)を得る。上記溶剤としては、上記酢酸のアルカリ金属塩と上記シス-1-ブロモ-11-テトラデセンとを溶解し、他方、臭素と



(但し、Xはハロゲンを示し、Mはアルキル金属を示す。)

以下に上記各工程について、詳細に説明する。

シス-1-ハロ-5-オクテン(3)のグリニア試薬は、例えば、シス-1-クロロ-5-オクテンを無水テトラヒドロフラン中にて常法に従つて金属マグネシウムと反応させることによつて、テトラヒドロフラン溶液として得ることができる。かかるグリニア試薬と、例えば、1,6-ジブロモヘキサンとの反応は、1,6-ジブロモヘキサンのテトラヒドロフラン溶液に上記グリニア試薬を0～40℃の温度にて滴下することによつて行なうことができる。

上記反応において、1,6-ジブロモヘキサンのグリニア試薬に対する使用量は、グリニア試薬1モル当たり0.8～5モル、好ましくは0.9～2モル

アセトキシ基との置換反応を阻害しない限りは任意の溶剤を用いることができるが、通常、例えば、酢酸、メタノール、エタノール等が好適である。尚、この反応において、ヨウ化カリウムやヨウ化ナトリウムのような反応促進剤を用いてよい。

この反応の後、反応液を冷却し、次いで、必要に応じて濃縮し、これに水を加え、有機層を分取した後、これを減圧下に蒸留すれば、シス-11-テトラデセニルアセテート(1)を高収率にて得ることができる。

(発明の効果)

以上のように、本発明の方法によれば、原材料として容易に入手し得る1-ハロ-5-オクテンと1,6-ヘキサンジオールとを用いることによつて、容易な反応操作にて高収率にて高純度のシス-11-テトラデセニルアセテートを安価に得ることができる。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

シス-1-ブロモ-11-テトラデセン(3)の合成

マグネシウム 1.19 g (34.1 mmol) に乾燥テトラヒドロフラン 2.5 ml を加え、更に、これに少量のヨウ素を加えた後、45～55℃の温度を保持しつつ、約50分間をかけて、シス-1-ブロモ-5-オクテン 4.94 g (33.7 mmol) を含むテトラヒドロフラン溶液を滴下し、その後、50℃にて1時間攪拌して、グリニア試薬シス-5-オクテニルマグネシウムクロライドのテトラヒドロフラン溶液を調製した。

別のフラスコに1,8-ジブロモヘキサン 12.9 g (51.2 mmol) と共に、42.4 mg の LiCuCl_2 (1 mmol) と 99.0 mg の塩化第一銅 (1 mmol) とを含むテトラヒドロフラン (20 ml) 溶液を調製し、これに氷冷下に上記グリニア試薬を45分をかけて滴下した。その後、室温にて30分、40℃にて1.5時間反応させた。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させた後、水を加えて固形分を溶解させ、ヘキサンにて抽出した。

有機層を水及び飽和食塩水にて洗浄した後、硫酸マグネシウム上で乾燥した後、濾過、濃縮し、

残渣を減圧蒸留して、シス-1-ブロモ-11-テトラデセン(3) 5.9 g (収率63.6%)を得た。沸点 139～141℃/3 mmHg。

シス-11-テトラデセニルアセテート(1)の合成

シス-1-ブロモ-11-テトラデセン(3) 5.0 g (18.2 mmol) に酢酸 2.6 ml (45.5 mmol) 及び酢酸ナトリウム 2.24 g (27.3 mmol) を加え、7時間還流温度で反応させた後、水を加え、エーテルにて抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液にて洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した後、濾過、濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー処理(ワコーゲルC-200(100g)、ヘキサン/エーテル(95/5))した後、更に、減圧蒸留して、シス-11-テトラデセニルアセテート(1) 3.93 g (収率85.1%)を得た。沸点 108～109℃/0.3 mmHg。

特許出願人 日東電気工業株式会社
代理人 弁理士 牧 野 逸 郎